

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1968

УДК 678.01:53

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

А. А. Гурылева, М. П. Дианов

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения автоматической регистрирующей турбидиметрической установки для определения молекулярновесового распределения (МВР). Объектом изучения был выбран стереорегулярный каучук СКД. В исследованиях МВР эластомеров метод турбидиметрического титрования ранее был применен [1] лишь для изучения диметилсилоксановых каучуков.

Экспериментальная часть

Кривые турбидиметрического титрования снимали на автоматической регистрирующей установке, сконструированной на основе фотоэлектрической приставки ФЭП-1 [2]. Прибор позволяет осуществлять непрерывную регистрацию процесса осаждения полимера при равномерном поступлении титрующей жидкости и достаточно энергичном перемешивании.

Исследуемый раствор (20 мл) помещали в кювету квадратного сечения с толщиной поглощающего слоя в 32 мм. В целях сокращения продолжительности титрования к раствору в кювете прибавляли при непрерывном перемешивании установленный опытным путем начальный объем осадителя, не вызывающий выделения полимера.

Кювету со смесью раствора каучука и осадителя устанавливали в термостатирующем кожухе прибора, а затем включали магнитную мешалку для тщательного перемешивания содержимого кюветы. В таком состоянии смесь термостатировали при 20° обычно в течение 30 мин., после чего включали автоматическую подачу осадителя (скорость 0,11 мл/мин) и начинали запись кривой осаждения.

Кривую турбидиметрического титрования записывали на потенциометре ПС-1 в координатах; количество осадителя (мл) — интенсивность прошедшего через раствор света I . Затем вычерчивали кривые зависимости I от объемной доли осадителя γ .

Расчет МВР полимера из данных турбидиметрического титрования проводили методом номограммы [3, 4]. Для построения номограммы необходимы, как известно, данные по турбидиметрическому титрованию растворов различных концентраций нескольких фракций полимера.

С этой целью было проведено препаративное фракционирование исследуемого образца СКД методом дробного осаждения при 25° по методике, описанной в [5, 6]. Было выделено 13 фракций в виде бензольных растворов, концентрацию которых определяли методом выпаривания в вакууме. Молекулярный вес фракций определяли вискозиметрическим методом. Вязкость бензольных растворов фракций изменили при 25° в вискозиметре с висячим уровнем [7]. Расчет молекулярного веса фракций проводили по формуле: $[\eta] = 4,207 \cdot 10^{-5} M_n^{0,893}$.

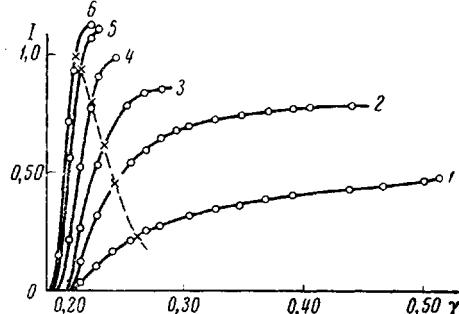


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования фракции каучука СКД с $M = 75,8 \cdot 10^3$ при разных значениях концентрации C_0

1 — 0,0009; 2 — 0,0018; 3 — 0,0027; 4 — 0,0047; 5 — 0,0065; 6 — 0,009 г/100 мл

Результаты фракционирования стереорегулярного каучука СКД

Фракция, №	$[\eta]$	Мол. вес, $M \cdot 10^{-3}$	Вес фракций, г	Весовая доля	Интегральная весовая доля
1	4,21	397	0,8660	0,0447	1,0000
2	3,24	296	0,3838	0,0198	0,9551
3	2,23	195	2,7980	0,1446	0,9353
4	1,69	143	2,1980	0,1136	0,7907
5	1,33	106	1,6470	0,0851	0,6771
6	1,59	133	1,1840	0,0612	0,5920
7	1,04	75,8	1,2360	0,0639	0,5308
8	0,76	58,4	1,3290	0,0687	0,4669
9	0,69	52,4	1,5810	0,0817	0,3982
10	0,86	68,3	1,0060	0,0520	0,3165
11	0,52	41,3	1,8550	0,0957	0,2645
12	0,46	36,5	2,2350	0,1155	0,1688
13	0,18	14,2	1,0310	0,0533	0,0533

Результаты препаративного фракционирования приведены в таблице.

Турбидиметрическое титрование осуществляли для фракций 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11 и 13. В результате специальных испытаний была выбрана система бензол — метиловый спирт. Концентрации титруемых растворов брали от 0,0004 до 0,007 г/100 мл.

На рис. 1 приведены кривые турбидиметрического титрования растворов фракции с молекулярным весом $M = 75 \cdot 10^3$.

Кривые осаждения показывают закономерное возрастание высоты максимума кривой с увеличением концентрации растворов. Аналогичные семейства кривых титрования были получены и для других исследованных нами фракций. Точка начального осаждения с увеличением молекулярного веса фракций закономерно смещается в сторону меньших значений объемной доли.

Переход от кривой титрования к номограмме производили приемом, описанным в [3].

По номограмме (рис. 2) и кривой турбидиметрического титрования нефракционированного полимера нами было рассчитано МВР четырех образцов каучука СКД: образца I, содержащего 93% цис-1,4-звеньев и использовавшегося в опыте препаративного фракционирования, образца II, полученного на том же катализаторе, что и образец I, но имеющего меньшую степень регулярности — 87%, промышленного образца III и образца IV, приготовленного вальцеванием I.

Обсуждение результатов

Результаты исследования МВР каучука СКД методом турбидиметрического титрования можно оценить на примере образца I путем сопоставления с соответствующими данными, полученными из препаративного фракционирования.

Рис. 2. Номограмма для системы каучук СКД — бензол — метиловый спирт

Интегральная и дифференциальная кривые (рис. 3, линии 1 и 2 соответственно) свидетельствуют о сравнительно узком молекулярновесовом распределении образца. С ними согласуются расчетные кривые МВР, полученные по номограмме (линии 3 и 4 соответственно). Однако в низкомолекулярной области расчетная интегральная кривая проходит несколько ниже экспериментальной, что можно объяснить невысокой разрешающей способностью турбидиметрического метода в области молекулярных весов до $4 \cdot 10^4$.

Молекулярновесовое распределение образцов II и III сравнительно мало отличается от распределения в образце I; для образца II характерно большее содержание высокомолекулярных фракций.

Кривые МВР вальцованного каучука сдвинуты вследствие влияния деструкции в сторону меньших молекулярных весов, по сравнению с соответствующими данными для образца I. Максимум дифференциальной кривой распределения образца IV отвечает значению $M = 25 \cdot 10^3$.

Таким образом, все исследованные нами образцы стереорегулярного каучука СКД характеризуются узким молекулярновесовым распределением.

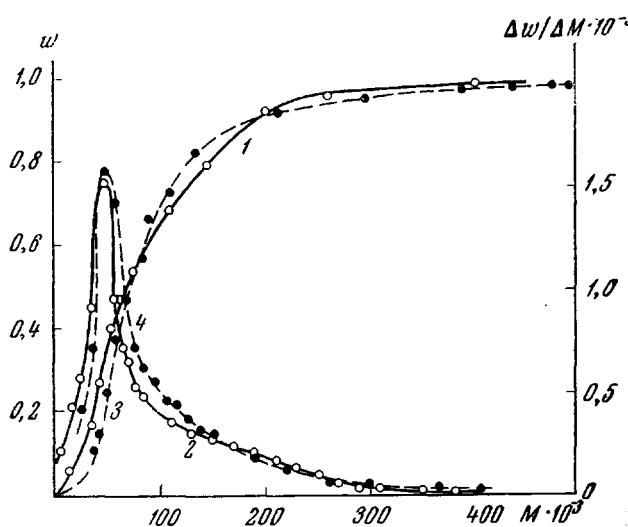


Рис. 3. Кривые МВР образца 1:

1, 3 — интегральные; 2, 4 — дифференциальные кривые; 1, 2 — метод дробного осаждения; 3, 4 — турбидиметрический метод

Полученные калибровочные данные системы (номограмма) дают возможность в дальнейшем сравнительно быстро рассчитывать кривые МВР различных образцов каучука указанного типа.

Выходы

Результаты исследования на примере каучука СКД показывают возможность применения автоматической регистрирующей турбидиметрической установки для определения молекулярновесового распределения полимеров.

Автоматическая регистрация кривой осаждения существенно ускоряет и облегчает проведение исследования, способствует получению воспроизводимых данных.

Казанский институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
7 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Правикова, В. П. Давыдова, В. А. Кириченко, Т. А. Якушина, Каучук и резина, 1965, № 10, 19.
- Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Заводск. лаб., 30, 235, 1964.
- А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмиников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
- S. Claesson, J. Polymer Sci., 16, 193, 1955.
- И. Н. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 11, 156, 1949.
- В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951.
- С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.

APPLICATION OF TURBIDIMETRIC TITRATION ON AUTOMATIC RECORDING APPARATUS FOR DETERMINATION OF MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION

A. A. Guryleva, M. P. Dianov

Summary

Application of automatic recording turbidimetric apparatus for studying molecular-weight distribution on example of rubbers of SKD type is demonstrated. There is good correlation with the data of preparative fractionation.